

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **61-218640**

(43)Date of publication of application : **29.09.1986**

---

(51)Int.Cl.

C08J 9/26  
C08J 9/26  
// C08G 8/04  
H01L 29/28

---

(21)Application number : **60-058602**

(71)Applicant : **KANEBO LTD**

(22)Date of filing : **25.03.1985**

(72)Inventor : **YADA SHIZUKUNI  
HADOU YUKINORI  
OSAKI TAKUJI  
SAKURAI KAZURO**

---

### (54) POROUS ORGANIC SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a porous organic semiconductor having excellent heat- resistance and oxidation resistance, consisting of a heat-treated product of a specific aromatic condensation polymer having a polyacene skeleton structure with a specific C/H atomic ratio and containing minute interconnected pores.

CONSTITUTION: An aromatic condensation polymer obtained by the condensation of an aromatic hydrocarbon compound having phenolic hydroxyl group and an aldehyde is heat-treated to obtain a porous semiconductor having a polyacene skeleton structure with a C/H atomic ratio of 0.6W0.05 and containing interconnected pores having average diameter of  $\leq 10$   $\mu\text{m}$ . It can be produced by pouring an aqueous solution containing a precondensate and an inorganic salt into a mold, heating the solution while suppressing the evaporation of water to obtain a hardened product having the form of a film or cylinder, removing the inorganic salt therefrom, and heat-treating the resultant porous cured condensate in a nonoxidizing atmosphere at 400W800°C.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

5

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is \*\*\*\*\* with the heat treatment object of the aromatic series system condensation polymer which is the condensate of the aromatic hydrocarbon compound and aldehydes which have a phenolic hydroxyl group (a). The atomic ratio of a hydrogen atom / carbon atom has the poly acene system skeletal structure which are 0.6–0.05 (b). It has the free passage hole of 10 micrometers or less of average apertures, and is (c). Porous organic semiconductor characterized by what the three-dimension network structure is shown for through many free passage holes.

[Claim 2] A porous organic semiconductor given in the 1st term of the range of the application for patent whose aromatic series system condensation polymer is the condensate of a phenol and formaldehyde.

[Claim 3] A porous organic semiconductor given in the 1st term of the range of the application for patent whose atomic ratios of a hydrogen atom / carbon atom are 0.5–0.15.

[Claim 4] A porous organic semiconductor given in the 1st term of the range of an application for patent with the free passage hole of 0.03–10 micrometers of a majority of average apertures.

[Claim 5] A porous organic semiconductor given in the 1st term of the range of an application for patent which has the poly acene system skeletal structure whose atomic ratio of the oxygen (atom O) / carbon atom (C) is 0.06 or less.

[Claim 6] A porous organic semiconductor given in the 1st term of the range of the application for patent whose porous organic semiconductors are a film, a plate, fiber, or those complex.

[Claim 7] By the heat treatment object of the aromatic series system condensation polymer which is the condensate of the aromatic hydrocarbon compound and aldehydes which have a phenolic hydroxyl group, (A) \*\*\*\*\*, (a) The atomic ratio of a hydrogen atom / carbon atom has the poly acene system skeletal structure which are 0.6–0.05, and has the free passage hole of 10 micrometers or less of (b) average apertures. And the porous organic semiconductor characterized by consisting of the porous insoluble and infusible nature base in which the three-dimension network structure is shown through the free passage hole of (c) large number and (B) electron donor dopant, and/or an electronic receptiveness dopant.

[Claim 8] A porous organic semiconductor given in the 7th term of the range of the application for patent which shows larger electrical conductivity than the electrical conductivity of the above-mentioned porous insoluble and infusible nature base (A).

[Claim 9] the [ in which an electron-donative dopant contains a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, and caesium ] — the claim which is 1A group metal — a porous organic semiconductor given in the 7th term.

[Claim 10] A porous organic semiconductor given in the 7th term of the range of the application for patent whose electron-donative dopant is a tetrapod (C1 – C5 low-grade alkyl) ammonium cation.

[Claim 11] A porous organic semiconductor given in the 7th term of the range of the application for patent whose electronic receptiveness dopants are AsF<sub>5</sub>, PF<sub>5</sub>, and a halogenide like BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, and FeCl<sub>3</sub>.

[Claim 12] A porous organic semiconductor given in the 7th term of the range of the application for patent whose electronic receptiveness dopant is a halogen like a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine.

[Claim 13] an electronic receptiveness dopant — the oxide of the nonmetallic element like SO<sub>3</sub> or N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, or H<sub>2</sub> — the claim which is an anion originating in SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, or the inorganic acid like HClO<sub>4</sub> — a porous organic semiconductor given in the 7th term.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [Industrial Application]

This invention relates to a porous organic semiconductor. Furthermore, it is related with the porous organic semiconductor which is the heat treatment object of the aromatic series system condensation polymer which is the condensate of the aromatic hydrocarbon compound and aldehydes which have a phenolic hydroxyl group in detail.

## [Description of the Prior Art]

Polymeric materials are excellent in moldability, lightweight nature, and mass-production nature. Therefore, taking advantage of these properties of polymeric materials, desire of the organic polymeric materials which have semiconductance electrically is carried out in the industrial field of many including the electronics industry. It is difficult to fabricate to the shape of a film, a plate, etc., and it has the property as an impurity semiconductor of n mold or p mold, and the early organic semiconductor was limited also in application the inside \*\*\*\* sake.

It is \*\*\*\*\* that it is possible to consider as the organic semiconductor of n mold or p mold therefore for the organic semiconductor which was comparatively excellent in the moldability to comes to be obtained in recent years, and to dope an electron-donative dopant or an electronic receptiveness dopant to these semi-conductors moreover. There is polyacethylene as an example of representation of such an organic semiconductor. Although this organic semiconductor has the electrical conductivity of about  $10^{-5}$  (ohm-cm) $^{-1}$ , therefore, electrical conductivity can be sharply raised with doping electron-donative dopants, such as an electronic receptiveness dopant of I<sub>2</sub> and AsF<sub>5</sub> grade, or Li, Na, and the conductivity of  $10^2$  to  $10^3$  (ohm-cm) $^{-1}$  is obtained. However, polyacethylene has the fault which is therefore easy to oxidize in oxygen. For this reason, it is difficult to deal with it in air, and it lacks in practicality as an industrial ingredient.

Moreover, it changes from the insoluble and infusible nature base in which the atomic ratio of \*\*\*\*\* and a hydrogen atom / carbon atom contains the poly acene system skeletal structure of 0.60-0.15 by the heat treatment object of the aromatic series system condensation polymer which consists of (A) carbon, hydrogen, and oxygen, and (B) electron-donative doping agent or an electronic receptiveness doping agent to JP,58-136,649,A concerning application of the same applicant as this application, and the electrical conductivity organic macromolecule system ingredient whose (C) electrical conductivity is size from this non-doped base is indicated. The above-mentioned insoluble and infusible nature base is excellent in heat-resistant oxidation resistance, and, moreover, therefore, can be doped to an electron-donative doping agent or an electronic receptiveness doping agent as above-mentioned, and the organic semiconductor in which the property of p mold or n mold is shown is given. However, a porous base or a porous organic semiconductor is not \*\*\*\* indicated by the above-mentioned open official report. As a porous body which, on the other hand, has the free passage pore excellent in thermal resistance and chemical resistance, the ceramic porous body or the carbon porous body is known, and it is used in the industrial field of many including \*\* material. However, the porous organic semiconductor excellent in thermal resistance and chemical resistance is not yet developed today of the hi-technology age, although social needs are very large.

## [Problem(s) to be Solved by the Invention]

The purpose of this invention is to offer a porous organic semiconductor.

Other purposes of this invention are to offer the porous organic semiconductor excellent in thermal resistance and oxidation resistance.

The purpose of further others of this invention is to offer the organic semiconductor which has the free passage hole of a large number which can dope quickly an electronic receptiveness dopant and/or an electron-donative dopant to homogeneity.

The purpose of further others of this invention is to offer the organic semiconductor which doped the electronic receptiveness dopant and/or the electronic receptiveness dopant.

The purpose of further others of this invention is to offer the porous organic semiconductor in

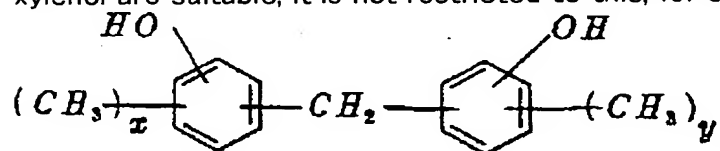
gestalten, such as the shape of a film, and tabular.

The purpose of further others of this invention is to offer \*\*\*\*\* with the detailed free passage hole which is easy to produce various chemical reactions or physical adsorption. The purpose and advantage of further others of this invention will become clear from the following explanation.

[The means and operation] for solving a trouble

According to this invention, the above-mentioned purpose and advantage of this invention By the heat treatment object of the aromatic series system condensation polymer which is the condensate of the aromatic hydrocarbon compound and aldehydes which have a phenolic hydroxyl group, \*\*\*\*\* (a) It has the poly acene system skeletal structure whose atomic ratios of a hydrogen atom / carbon atom are 0.6-0.05. And (b) It has the free passage hole of 10 micrometers or less of average apertures (c). Therefore, it is attained by the porous organic semiconductor characterized by what the three-dimension network structure is shown for through many free passage holes.

The aromatic series system condensation polymer in this invention is the condensate of the aromatic hydrocarbon compound and aldehydes which have a phenolic hydroxyl group. As this aromatic hydrocarbon compound, although the so-called phenols like a phenol, cresol, and a xynol are suitable, it is not restricted to this, for example. For example, the following type



here, independently, x and y can be methylene-bisphenols which are 0, 1, or 2 and which is come out of and expressed, or can also be hydroxy-biphenyls and hydroxy naphthalene, respectively. Phenols, especially a phenol are [ among these ] suitable practical.

The denaturation aromatic series system polymer which is the condensate of a xylene, the denaturation aromatic series system polymer, for example, the phenol, which permuted the one section of an aromatic hydrocarbon compound which has a phenolic hydroxyl group further as an aromatic series system condensation polymer in this invention with the aromatic hydrocarbon compound, for example, a xylene, which does not have a phenolic hydroxyl group, toluene, etc., and formaldehyde can also be used.

Moreover, formaldehyde is suitable although not only formaldehyde but an acetaldehyde and the aldehyde of others like a furfural can be used as an aldehyde. As a phenol formaldehyde condensate, \*\*\*\*\* is also good at any of a novolak mold, resol molds, or those composites. By the heat treatment object of the aromatic series system condensation polymer like the above, the porous organic semiconductor of this invention is \*\*\*\*\*, for example, a degree, and can be made and manufactured.

The aromatic hydrocarbon compound which has the aromatic hydrocarbon compound or phenolic hydroxyl group which has a phenolic hydroxyl group, the aromatic hydrocarbon compound which does not have a phenolic hydroxyl group, and the initial condensate of aldehydes are prepared. Prepare a water solution including this initial condensate and mineral salt, and this water solution is slushed into a suitable mold. This water solution is heated inhibiting evaporation of moisture. Within this mold Subsequently, for example, tabular, It hardens and changes into the shape of a film, and the gestalt of cylindrical \*\*, the mineral salt which washes this hardening object after that and is contained on this hardening object is removed, and the porous hardening condensation product subsequently obtained is heated and heat-treated to the temperature of 400-800 degrees C in a non-oxidizing atmosphere.

the hole used in order that the above-mentioned mineral salt used with an initial condensate may be removed at a next process and may give a free passage hole to a hardening object — it is a formation agent, for example, they are a zinc chloride, sodium phosphate, a potassium hydroxide, or a potassium sulfide. A zinc chloride is used especially preferably among these. Mineral salt can be used in an initial condensate, for example, 2.5 - 10 weight twice, amount. The

porous hardening object which has a free passage hole in an amount smaller than a minimum does not become large and have the inclination more desirable than an upper limit for the mechanical strength of the heat treatment object finally obtained in many amount to fall difficult to get again. the mineral salt to be used should boil the water solution of an initial condensate and mineral salt seeds — although intermediaries also differ, it can prepare using twice [ 0.1 – 1 weight ] as many water as mineral salt. In this way, the water solution which has the viscosity of 100,000 to 100 centipoise is slushed into a suitable mold, for example, is heated by the temperature of 50–200 degrees C. It is important in the case of this heating to inhibit evaporation of the moisture in a water solution. That is, it is thought that it grows up to be the three-dimension network structure, hardening an initial condensate gradually in response to heating, and dissociating with a zinc chloride and water into a water solution.

fully washing the acquired hardening object with water or dilute hydrochloric acid — therefore — hardening — the mineral salt included inside of the body is removable. If it dries after removing mineral salt, the porous hardening condensation product with which the free passage hole progressed can be obtained.

the porous hardening condensation product obtained in this way — subsequently — the inside of a non-oxidizing atmosphere (a vacua is also included) — the temperature of 400–800 degrees C — desirable — the temperature of 450–750 degrees C — it heats and heat-treats to the temperature of 500–700 degrees C preferably especially.

Although the desirable programming rate in the case of heat treatment is therefore somewhat different from extent of the aromatic series system condensation polymer to be used or its hardening processing, or its configuration, generally, it is possible to consider as a programming rate with a room temperature to the comparatively big temperature of about 300 degrees C, for example, it is also possible to carry out to 100 degrees C/hour in rate. If it becomes the temperature of 300 degrees C or more, since the pyrolysis of this aromatic series system condensation polymer will begin and the gas like a steam (H<sub>2</sub>O), hydrogen, methane, and a carbon monoxide will begin to occur, it is advantageous to carry out a temperature up at a rate late enough.

Heating and heat treatment which an aromatic series system condensation polymer requires are performed to the bottom of a non-oxidizing atmosphere. Non-oxidizing atmospheres are nitrogen, an argon, helium, neon, a carbon dioxide, etc., and nitrogen is used preferably. Even if this non-oxidizing atmosphere is standing it still and it is flowing, it does not interfere.

In this way, 0.6 to 0.05 and the porous organic semiconductor of this invention which has the poly acene system skeletal structure of 0.5–0.15 preferably, and has the free passage hole of 10 micrometers or less of average apertures, for example, the free passage hole of 0.03–10 micrometers of average apertures, are obtained for the atomic ratio (henceforth a H/C ratio) of a hydrogen atom / carbon atom by the above-mentioned heating and heat treatment. The porous organic semiconductor of this invention is insoluble and infusible nature. Moreover, the atomic ratio (ratio of O/C) of an oxygen atom / carbon atom is usually 0.03 or less preferably 0.06 or less. Moreover, according to the X diffraction. (CuO $\alpha$ ), the location of the Maine peak is expressed with 2 $\theta$ , and exists among 20.5–23.5 degrees, and the peak of an and also [ it is broadcloth ] exists among [ other than this Maine peak ] 41–46 degrees. Moreover, according to the infrared absorption spectrum, the extinction quotient of D (= D<sub>2900</sub> – 2940/D<sub>1560–1640</sub>) is usually 0.3 or less preferably 0.5 or less.

That is, it is understood that the above-mentioned insoluble and infusible nature base progresses uniformly [ the polycyclic structure of the benzene of the poly acene system ] between the poly acene system molecules and moderately.

According to this invention, the porous organic semiconductor which doped the electron-donative dopant, the electronic receptiveness dopant, or the dopant of these both to the above-mentioned insoluble and infusible nature base is offered similarly.

According to this invention, by the heat treatment object of the aromatic series system condensation polymer which is the condensate of the aromatic hydrocarbon compound and aldehydes which have the (A) phenolic hydroxyl group Namely, \*\*\*\*\*, (a) The atomic ratio of a hydrogen atom / carbon atom carries out owner *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa*

(Thunb.) Decne. of the poly acene system skeletal structure which are 0.6–0.05, and has the free passage hole of 10 micrometers or less of (b) average apertures. (c) The porous organic semiconductor characterized by consisting of the porous insoluble and infusible nature base in which the three-dimension network structure is shown through many free passage holes and (B) electron donor dopant, and/or an electronic receptiveness dopant is offered.

The matter from which it is easy to separate an electron as an electron-donative dopant is used. the [ for example, / of the periodic table like a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, or caesium ] — 1A group metal is used preferably.

As an electron-donative dopant, a tetrapod (C1 – C4 alkyl) ammonium cation, for example, (CH<sub>3</sub>), 4N<sup>+</sup>, or (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) 4N<sup>+</sup> can be used similarly.

Moreover, the matter which is easy to receive an electron as an electronic receptiveness dopant is used. oxide [ of the nonmetallic element like halogen; AsF<sub>5</sub> like a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine, PF<sub>5</sub>, halogenated compound; SO<sub>3</sub> like BF<sub>3</sub> BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, and FeCl<sub>3</sub>, or N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ]; or H<sub>2</sub> – the anion originating in SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, or the inorganic acid like HClO<sub>4</sub> etc. is used preferably. [ for example, ]

As the doping approach of this dopant, the same approach can essentially be used with the doping method conventionally used about polyacetylene or polyphenylene.

For example, when a dopant is alkali metal, the alkali-metal naphthalene complex and insoluble and infusible nature base which were made to be able to contact the steam of the fused alkali metal or alkali metal and an insoluble and infusible nature base, and could dope, and were made to generate for example, in a tetrahydrofuran are made to be able to contact, and can also be doped.

When a dopant is a halogen, a halogenated compound, or the oxide of a nonmetallic element, it can dope easily by making these gas contact an insoluble and infusible nature base.

When a doping agent is an anion originating in an inorganic acid, therefore, an inorganic acid can be carried out to direct-applying or making an insoluble and infusible nature base sink in.

Moreover, an insoluble and infusible nature base is set as an electrode, and it is also possible electrochemically to dope electronic receptiveness dopants, such as electron-donative dopants, such as a lithium and sodium, or ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Since the insoluble and infusible nature base of this invention is a porous body which has a free passage hole like the above, it has the outstanding advantage which makes easy diffusion of the gas dopant like the above, or the dopant in a solution, and enables quick and uniform doping.

Generally, to the repeating unit of an aromatic series system condensation polymer, a doping agent is ten – five mols or more in rate, and it is used so that it may exist in the organic semiconductor of this invention obtained.

The organic semiconductor of this invention obtained in this way increases by several times thru/or 10<sup>10</sup> times from electrical conductivity, for example, the insoluble and infusible nature base before doping, higher than the electrical conductivity (for example, 10–12–10<sup>2</sup>ohm<sup>-1</sup> and cm<sup>-1</sup>) of the insoluble and infusible nature base before doping. When an electron-donative dopant is doped, a n-type semiconductor is given, and when an electronic receptiveness dopant is doped, a p type semiconductor is given. According to this invention, an electron-donative dopant and an electronic receptiveness dopant can also be used together as a dopant. When these dopants are mostly intermingled in the porous organic semiconductor of this invention at homogeneity, therefore, it becomes the dopant of the direction which there is much either and exists with p mold or n mold. For example, when many electron-donative dopants exist, it becomes n mold, and it becomes p mold when many electronic receptiveness dopants exist.

[Function and Effect of the Invention]

the porous organic semiconductor of this invention — thermal resistance and oxidation resistance — excelling — \*\*\*\* — moreover, the shape of a film, tabular, and cylindrical \*\* — since considering as arbitrary configurations is possible, it is the high ingredient of practicality. For a \*\*\*\*\* reason, a fluid tends to go [ the insoluble and infusible nature base with which the porous organic semiconductor of this invention has the poly acene system skeletal structure ] three-dimension network structure in and out freely to details through this free passage hole through a free passage hole. The average aperture of a free passage hole is as

detailed as 10 micrometers or less, and is \*\*\*\*\* of an aperture, i.e., the sharp porous body of pore size distribution. Moreover, since an average aperture can obtain 0.1 micrometers and from a very detailed porous body to the porous body whose average aperture is about 10 micrometers, using properly according to an application is possible.

It is used suitable for the electrode material of a cell etc. possible [ also advancing quickly various kinds of chemical reactions produced in an interface using the detailed free passage hole of the porous organic semiconductor of this invention ]. Moreover, since various kinds of physical adsorption is also smoothly produced in homogeneity, therefore, change of the electrical conductivity of \*\*\*\*\* is produced in adsorption of the property as a semi-conductor, and the gas of \*\*\*\* intermediary, H<sub>2</sub>O, and O<sub>2</sub> grade. Therefore, the apparent density of the porous organic semiconductor of this invention which can be suitably used as sensor material is usually 0.3 – 0.8 g/cm<sup>3</sup>. If it puts in another way, it is included by the porous organic semiconductor of this invention from a porous body with high porosity to a porous body with comparatively low porosity. Although the mechanical strength of a porous body therefore changes to apparent density, it has reinforcement practically sufficient also by this invention porous body of 0.3 g/cm<sup>3</sup>, for example. moreover, an insoluble and infusible nature base with the poly acene system skeletal structure in the porous organic semiconductor of this invention — for an intermediary \*\*\*\* [ from ] reason, since it excels in chemical resistance and moreover has detailed free passage pore, it is suitable also as \*\* material used under a severe condition.

As mentioned above, since the porous organic semiconductor of this invention is excellent in thermal resistance and oxidation resistance and moreover has detailed free passage pore, it is an organic semiconductor which electronic receptiveness or an electron-donative dopant can dope to homogeneity quickly, and since the configuration of the arbitration excellent in the mechanical strength, such as the shape of a film and tabular, can be taken, it is a useful ingredient on industry applicable in many fields.

In addition, in this specification, the average aperture of a free passage hole is measured as follows, and is defined again.

About a sample, an electron microscope photograph is taken by 1000 to 10,000 times. The straight line of arbitration is drawn in this photograph, and if the number of the holes which intersect that straight line is set to n, an average aperture (\*\*) will be computed by the following formula.

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n l_i}{n}$$

$$\sum_{i=1}^n l_i$$

Here,  $l_i$  is die length cut with the hole with which a straight line crosses,  $i = 1$

However it is the sum of the this die length about the hole of n \*\* cut and n is the number of the holes which intersect this straight line, n shall take ten or more values.

Therefore, it explains in full detail in the example below.

Example 1 (1) The water solution which mixed a water-soluble resol (about 60% concentration) / zinc chloride / water at a rate of 10/25/4 by the weight ratio was formed on the glass plate by the film applicator. Next, as a glass plate was put on the water solution which formed membranes and moisture did not evaporate, it heated for 1 hour and was made to harden at the temperature of about 100 degrees C. After dilute hydrochloric acid washed the obtained hardening film, therefore, the phenol resin hardening porous body of the shape of a film of about 200-micrometer thickness was obtained to rinse and make it dry next.

This phenol resin hardening porous body was put in all over the SHIRIKO knitting electrification furnace, the temperature up was carried out at 40 degrees C/hour in rate in the nitrogen air current, it heat-treated to 600 degrees C, and the film-like porous body of insoluble and infusible



nature was obtained. When the electrical conductivity of this porous body is measured by the direct-current 4 terminal method, it is  $10^{-7}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) $^{-1}$ , and it is \*\*\*\*\*. Moreover, apparent density is the film which is 0.40 g/cm<sup>3</sup> and was excellent in the mechanical strength, and is \*\*\*\*\*. Moreover, the atomic ratio of a hydrogen atom / carbon atom is 0.34 about elemental analysis about this film at \*\*\*\*\* and the time, and it is \*\*\*\*\*. Moreover, the configuration of the peak acquired from the X diffraction was a pattern which originates in the poly acene system skeletal structure, the broadcloth Maine peak existed near 20–24 degree by 2theta, and the small peak was checked near 41–46 degree.

Next, in order to observe the pore condition of this film-like semi-conductor, the electron microscope photograph of a film cross section was taken. It is shown in Fig. 1. It is the porous body which has detailed free passage pore 10 micrometers or less by three-dimension network structure so that clearly from Fig. 1, and is \*\*\*\*\*.

(2) The tetrahydrofuran solution of sodium naphthalate was created using the tetrahydrofuran, naphthalene, and metallic sodium which were dehydrated next. All over the dry box, it was immersed and the film-like semi-conductor described above in this solution was doped also to the room temperature for about 1 hour. After washing in the tetrahydrofuran which dehydrated after that, it dried under reduced pressure for about 10 hours. The electrical conductivity of a dried sample is about  $10^{-1}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) $^{-1}$ , and is \*\*\*\*\*.

Examples 2–5 (1) It heats to the various predetermined temperature which carried out the temperature up of the phenol resin hardening porous body of the shape of a film of about 200micro thickness obtained like the example 1 at about 30 degrees C/hour in rate under the nitrogen air current with the SHIRIKO knitting electric furnace, and showed it in the 1st table, and is \*\*\*\*\* about heat treatment. It is \*\*\*\*\* about elemental analysis and measurement of electrical conductivity about the obtained porous semi-conductor film. A result is shown in the 1st table.

(2) the room temperature after putting in these semi-conductor films all over vacuum Rhine next and making a degree of vacuum into about 10 to 2 torrs — iodine gas — Rhine — introducing — doping — about 10 — minute room line \*\* \*. The electrical conductivity at this time is shown in the 1st table.

It is \*\* and \*\* to be distributed over homogeneity when the distribution condition of iodine is investigated by EPMA (electron Micron analyzer) about the cross section of a film-like sample where these iodine was doped.

第 1 表

実施例	熱処理温度 (°C)	水素原子／炭素原子 (原子数比)	電気伝導度 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) $^{-1}$	ドーピング後の電気伝導度 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) $^{-1}$
2	500	0.60	$10^{-1.2}$	$10^{-5}$
3	550	0.42	$10^{-1.2}$	$10^{-4}$
4	730	0.18	$10^0$	$10^1$
5	780	0.08	$10^1$	$10^2$

Therefore, electrical conductivity increased to doping of iodine sharply.

5

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-20123

(24)(44)公告日 平成6年(1994)3月16日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 29/28

発明の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願昭60-58602	(71)出願人	999999999 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号
(22)出願日	昭和60年(1985)3月25日	(72)発明者	矢田 静邦 兵庫県加古郡播磨町宮西54番地
(65)公開番号	特開昭61-218640	(72)発明者	羽藤 之規 大阪府大阪市都島区友淵町2丁目12番21-305号
(43)公開日	昭和61年(1986)9月29日	(72)発明者	大崎 拓司 大阪府大阪市都島区友淵町1丁目6番10-201号
		(72)発明者	桜井 和朗 大阪府大阪市都島区友淵町1丁目6番10-401号
		(74)代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)
		審査官	後谷 陽一
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔性有機半導体

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、

(a) 水素原子/炭素原子の原子比が0.6~0.05であるポリアセン系骨格構造を有し、

(b) 平均孔径10μm以下の連通孔を持ち、そして

(c) 多数の連通孔を介して3次元網目構造を示す、ことを特徴とする多孔性有機半導体。

【請求項2】芳香族系縮合ポリマーがフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物である特許請求の範囲第1項に記載の多孔性有機半導体。

【請求項3】水素原子/炭素原子の原子比が0.5~0.15である特許請求の範囲第1項に記載の多孔性有機半導体。

2

【請求項4】平均孔径0.03~10μmの多数の連通孔を持つ特許請求の範囲第1項に記載の多孔性有機半導体。

【請求項5】酸素原子(O)/炭素原子(C)の原子比が0.06以下であるポリアセン系骨格構造を有する、特許請求の範囲第1項に記載の多孔性有機半導体。

【請求項6】多孔性有機半導体がフィルム、板、繊維又はそれらの複合体である特許請求の範囲第1項に記載の多孔性有機半導体。

【請求項7】(A)フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、(a)水素原子/炭素原子の原子比が0.6~0.05であるポリアセン系骨格構造を有し(b)平均孔径10μm以下の連通孔を持ち、そして(c)多数の連通孔を介して3次元網目

構造を示す多孔性不溶不融性基体、および

(B) 電子供与性ドーパント及び/または電子受容性ドーパント

から成ることを特徴とする多孔性有機半導体。

【請求項8】上記多孔性不溶不融性基体(A)の電気伝導性よりも大きい電気伝導性を示す特許請求の範囲第7項に記載の多孔性有機半導体。

【請求項9】電子供与性ドーパントがリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムを含む第1A族金属である特許請求の範囲第7項に記載の多孔性有機半導体。

【請求項10】電子供与性ドーパントがテトラ(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>;低級アルキル)アンモニウムカチオンである特許請求の範囲第7項に記載の多孔性有機半導体。

【請求項11】電子受容性ドーパントがAsF<sub>5</sub>、PF<sub>5</sub>、BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、BBr<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>の如きハロゲン化物である特許請求の範囲第7項に記載の多孔性有機半導体。

【請求項12】電子受容性ドーパントがフッ素、塩素、臭素、ヨウ素の如きハロゲンである特許請求の範囲第7項に記載の多孔性有機半導体。

【請求項13】電子受容性ドーパントがSO<sub>3</sub>あるいはN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の如き非金属元素の酸化物又はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>あるいはHClO<sub>4</sub>の如き無機酸に由来する陰イオンである特許請求の範囲第7項に記載の多孔性有機半導体。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は多孔性有機半導体に関する。更に詳しくは、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である芳香族系縮合ポリマーの熱処理物である多孔性有機半導体に関する。

【従来の技術】

高分子材料は成型性、軽量性および量産性に優れている。そのため高分子材料のこれらの特性を生かして、電気的に半導性を有する有機高分子材料がエレクトロニクス産業を始めとして多くの産業分野において希求されている。初期の有機半導体はフィルム状あるいは板状体等に成形することが困難であり、又n型あるいはp型の不純物半導体としての性質を有していなかったため、用途的にも限定されていた。

近年、比較的成形性に優れた有機半導体が得られる様になり、しかもこれらの半導体に電子供与性ドーパントあるいは電子受容性ドーパントをドーピングすることによってn型あるいはp型の有機半導体とすることが可能となつた。そのような有機半導体の代表例として、ポリアセチレンがある。この有機半導体は約 $10^{-5}$  ( $\Omega\text{-cm}$ )<sup>-1</sup>の電気伝導度を有しているが、I<sub>2</sub>、AsF<sub>5</sub>等の電子受容性ドーパントあるいはLi、Na等の電子供与性ドーパントをドーピングすることによって電気伝導度を大巾に向上させることができ、 $10^2\sim 10^3$  ( $\Omega\text{-cm}$ )<sup>-1</sup>の伝導度を得られている。ところがポリアセチレンは酸素によつて酸化され易い欠点がある。このため空気中で取り扱うことが困難であり、工業材料としては実用性に欠ける。

また、本願と同一出願人の出願にかかる特開昭58-136,649号公報には、(A)炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子/炭素原子の原子比が0.60~0.15のポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体と、(B)電子供与性ドーピング剤又は電子受容性ドーピング剤とから成り、(C)電気伝導性が未ドーブの該基体よりも大である電気伝導性有機高分子系材料が開示されている。上記不溶不融性基体は、耐熱性耐酸化性に優れており、しかも上記のとおり電子供与性ドーピング剤あるいは電子受容性ドーピング剤によつてドーピングが可能であり、p型あるいはn型の性質を示す有機半導体を与える。しかしながら、上記公開公報には多孔性基体あるいは多孔性有機半導体に関しては何んら記載されていない。

一方、耐熱性、耐薬品性に優れた連通気孔を有する多孔体としてはセラミックス多孔体あるいは炭素多孔体が知られており、母材を始めとして多くの工業分野で使用されている。しかしながら、耐熱性、耐薬品性に優れた多孔性有機半導体は、ハイテクノロジー時代の今日、社会的ニーズが非常に大きいにもかかわらず、未だ開発されていない。【発明が解決しようとする問題点】

本発明の目的は多孔性有機半導体を提供することにある。

本発明の他の目的は耐熱性および耐酸化性に優れた多孔性有機半導体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、電子受容性ドーパントおよび/または電子供与性ドーパントを迅速に且つ均一にドーピングしうる多数の連通孔を有する有機半導体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、電子受容性ドーパントおよび/または電子受容性ドーパントをドーピングした有機半導体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、フィルム状、板状等の形態にある多孔性有機半導体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、各種化学反応あるいは物理的吸着等を生じ易い、微細な連通孔を持つた有機半導体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなる。

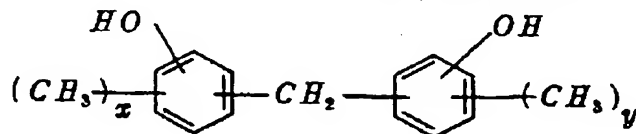
【問題点を解決するための手段および作用】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、

50

- (a) 水素原子/炭素原子の原子比が0.6~0.05であるポリアセン系骨格構造を有し、そして  
 (b) 平均孔径10 μm以下の連通孔を持ち、  
 (c) 多数の連通孔を介して3次元網目構造を示す、ことを特徴とする多孔性有機半導体によつて達成される。

\*



ここで、xおよびyはそれぞれ独立に、0、1又は2である、

で表わされるメチレンービス・フェノール類であることができ、あるいはヒドロキシービフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらのうち、実用的にはフェノール類特にフェノールが好適である。

本発明における芳香族系縮合ポリマーとしては、さらにフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の1部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物例えばキシレン、トルエン等で置換した変性芳香族系ポリマー例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物である変性芳香族系ポリマーを用いることもできる。

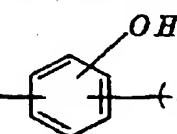
またアルデヒドとしてはホルムアルデヒドのみならず、アセトアルデヒド、フルフラールの如きその他のアルデヒドも使用することができるが、ホルムアルデヒドが好適である。フェノール・ホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型又はレゾール型或はそれらの複合物のいずれであつてもよい。

本発明の多孔性有機半導体は、上記の如き芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて例えば次のようにして製造することができる。

フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物又はフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物およびアルデヒド類の初期縮合物を準備し、この初期縮合物と無機塩とを含む水溶液を調製し、この水溶液を適当な型に流し込み、次いで水分の蒸発を抑止しつつ該水溶液を加熱して該型内で例えば板状、フィルム状あるいは円筒状等の形態に硬化し且つ変換し、その後この硬化体を洗浄して該硬化体に含有される無機塩を除去し、次いで得られた多孔性硬化縮合体を非酸化性雰囲気中で400~800℃の温度まで加熱し熱処理する。

初期縮合物と共に用いる上記無機塩は後の工程で除去され硬化体に連通孔を付与するために用いられる孔形成剤であり、例えば塩化亜鉛、リン酸ナトリウム、水酸化カリウムあるいは硫化カリウム等である。これらのうち塩化亜鉛が特に好ましく用いられる。無機塩は、初期縮合物の例えば2.5~10重量倍の量で用いることができ

\* 本発明における芳香族系縮合ポリマーは、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。かかる芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールの如きいわゆるフェノール類が好適であるが、これに限られない。例えば下記式



る。下限より少ない量では連通孔を有する多孔性硬化体を得難くまた上限より多い量では最終的に得られる熱処理物の機械的強度が低下する傾向が大きくなり望ましくない。初期縮合物と無機塩の水溶液は、使用する無機塩の種類によつても異なるが例えば無機塩の0.1~1重量倍の水を用いて調製することができる。かくして、例えば100、000~100センチボイズの粘度を有する水溶液は適当な型に流し込まれ、例えば50~200℃の温度に加熱される。この加熱の際、水溶液中の水分の蒸発を抑止するのが肝要である。すなわち、水溶液中において初期縮合物は加熱を受けて徐々に硬化し、塩化亜鉛、水と分離しながら3次元網目構造に成長するものと考えられる。

得られた硬化体を水あるいは希塩酸等で十分に洗浄することによつて、硬化体中に含まれる無機塩を除去することができる。無機塩を除去したのち乾燥すると連通孔の発達した多孔性硬化縮合体を得ることができる。

かくして得られた多孔性硬化縮合体は、次いで非酸化性雰囲気（真空状態も含む）中で400~800℃の温度、好ましくは450~750℃の温度、特に好ましくは500~700℃の温度まで加熱され、熱処理される。

熱処理の際の好ましい昇温速度は、使用する芳香族系縮合ポリマー、又はその硬化処理の程度あるいはその形状等によつて多少相違するが、一般に室温から300℃程度の温度までは比較的大きな昇温速度とすることが可能であり例えば100℃/時間の速度とすることも可能である。300℃以上の温度になると、該芳香族系縮合ポリマーの熱分解が開始し、水蒸気(H<sub>2</sub>O)、水素、メタン、一酸化炭素の如きガスが発生し始めるため、十分に遅い速度で昇温せしめるのが有利である。

芳香族系縮合ポリマーのかかる加熱、熱処理は、非酸化性雰囲気下において行なわれる。非酸化性雰囲気は、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、二酸化炭素等であり、窒素が好ましく用いられる。かかる非酸化性雰囲気は静止していても流動していてもさしつかえない。かくして、上記加熱、熱処理により、水素原子/炭素原子の原子比（以下、H/C比という）が0.6~0.05、好ましくは0.5~0.15のポリアセン系骨格構

造を有し、且つ平均孔径 $10\mu\text{m}$ 以下の連通孔例えば平均孔径 $0.03\sim 10\mu\text{m}$ の連通孔を持つ、本発明の多孔性有機半導体が得られる。本発明の多孔性有機半導体は不溶不融性である。また、酸素原子/炭素原子の原子比(O/Cの比)は通常 $0.06$ 以下、好ましくは $0.03$ 以下である。また、X線回折( $\text{CuO}$ 。)によれば、メイン・ピークの位置は $2\theta$ で表わして $20.5\sim 23.5^\circ$ の間に存在し、また該メイン・ピークの他に $41\sim 46^\circ$ の間にブロードな他のピークが存在する。また、赤外線吸収スペクトルによれば、 $D(=D_{1,500}\sim 1,900)/D_{1,500}\sim 1,900}$ の吸光度比は通常 $0.5$ 以下、好ましくは $0.3$ 以下である。

すなわち、上記不溶不融性基体は、ポリアセン系のベンゼンの多環構造がポリアセン系分子間に均一且つ適度に発達したものであると理解される。

本発明によれば、上記不溶不融性基体に電子供与性ドーパント又は電子受容性ドーパントあるいはこれらの両方のドーパントをドーピングした多孔性有機半導体が同様に提供される。

すなわち、本発明によれば、

(A) フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、(a)水素原子/炭素原子の原子比が $0.6\sim 0.05$ であるポリアセン系骨格構造を有しそして(b)平均孔径 $10\mu\text{m}$ 以下の連通孔を持ち、(c)多数の連通孔を介して3次元網目構造を示す多孔性不溶不融性基体、および

(B) 電子供与性ドーパント及び/または電子受容性ドーパント

から成ることを特徴とする多孔性有機半導体が提供される。

電子供与性ドーパントとしては電子を離し易い物質が用いられる。例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムあるいはセシウムの如き周期律表の第1A族金属が好ましく用いられる。

電子供与性ドーパントとしては、同様に、テトラ( $\text{C}$ 、 $\sim\text{C}$ 、アルキル)アンモニウムカチオン例えば( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{N}^+$ あるいは( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $_4\text{N}^+$ を用いることができる。また、電子受容性ドーパントとしては電子を受け取り易い物質が用いられる。例えばフッ素、塩素、臭素、沃素の如きハロゲン;  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ の如きハロゲン化合物;  $\text{SO}_3$ あるいは $\text{N}_2\text{O}_5$ の如き非金属元素の酸化物; あるいは $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ 又は $\text{HClO}_4$ の如き無機酸に由来する陰イオン等が好ましく用いられる。

かかるドーパントのドーピング方法としては、ポリアセチレンあるいはポリフェニレンについて従来用いられているドーピング法と本質的に同じ方法を使用することができる。

例えば、ドーパントがアルカリ金属の場合には、溶融し

たアルカリ金属あるいはアルカリ金属の蒸気と不溶不融性基体と接触せしめてドーピングすることができ、また例えばテトラヒドロフラン中で生成せしめたアルカリ金属ナフタレン錯体と不溶不融性基体とを接触せしめてドーピングすることもできる。

ドーパントがハロゲン、ハロゲン化合物あるいは非金属元素の酸化物である場合にはこれらのガスを不溶不融性基体と接触せしめることにより、容易にドーピングを行うことができる。

10 ドーピング剤が無機酸に由来する陰イオンである場合には、無機酸を不溶不融性基体に直接塗布あるいは含浸せしめることによつて行うことができる。

また、不溶不融性基体を電極としてセットし、電気化学的に、リチウム、ナトリウム等の電子供与性ドーパントあるいは $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ 等の電子受容性ドーパントをドーピングすることも可能である。

上記の如く、本発明の不溶不融性基体は連通孔を有する多孔体であるため、上記の如きガス状ドーパントあるいは溶液中のドーパントの拡散を容易とし、迅速に且つ均

20 一なドーピングを可能とする優れた利点を有する。

ドーピング剤は、一般に芳香族系縮合ポリマーの繰返し単位に対して $10^{-5}$ モル以上の割合で、得られる本発明の有機半導体に存在するように用いられる。

かくして得られる本発明の有機半導体は、ドーピング前の不溶不融性基体の電気伝導度(例えば $10^{-12}\sim 10^2\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )よりも高い電気伝導度、例えばドーピング前の不溶不融性基体よりも数倍ないし $10^{10}$ 倍に増大する。電子供与性ドーパントをドーピングしたときにはn型半導体を与え、電子受容性ドーパントをドーピングしたときにはp型半導体を与える。本発明によればドーパントとして電子供与性ドーパントと電子受容性ドーパントとを一緒に用いることもできる。これらのドーパントが本発明の多孔性有機半導体にほぼ均一に混在する場合にはいずれか一方の多く存在する方のドーパントによつてp型又はn型となる。例えば、電子供与性ドーパントが多く存在する場合にはn型となり、電子受容性ドーパントが多く存在する場合にはp型となる。

〔発明の作用・効果〕

本発明の多孔性有機半導体は耐熱性、耐酸化性に優れており、またフィルム状、板状、円筒状等任意の形状とする事が可能なため実用性の高い材料である。

本発明の多孔性有機半導体は、ポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体が連通孔を介して3次元網目状構造を採っているため、該連通孔を通して流体が細部まで自由に出入りし易い。連通孔の平均孔径は $10\mu\text{m}$ 以下と微細であり、孔径の揃つたすなわち孔径分布のシャープな多孔体である。また平均孔径が $0.1\mu\text{m}$ と極めて微細な多孔体から平均孔径が $10\mu\text{m}$ 程度の多孔体までを得ることが出来るため、用途に応じて使い分けることが可能である。

本発明の多孔性有機半導体の微細な連通孔を利用して、界面で生じる各種の化学反応を迅速に進めることも可能であり、例えば電池の電極材等に好適に用いられる。また各種の物理的吸着もスムーズにしかも均一に生じるため、半導体としての性質と合俟つて、 $H_2O$ 、 $O_2$ 等のガスの吸着によつても若干の電気伝導度の変化を生じる。そのためセンサー材として好適に用いることができる。本発明の多孔性有機半導体の見掛け密度は、通常 $0.3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ である。換言すれば気孔率の高い多孔体から比較的気孔率の低い多孔体まで、本発明の多孔性有機半導体に包含される。多孔体の機械的強度は見掛け密度によつて変わるが、例えば $0.3 \text{ g/cm}^3$ の本発明多孔体でも実用上、十分な強度を有している。また本発明の多孔性有機半導体はポリアセン系骨格構造を有した不溶不融性基体からなっているため、耐薬品性に優れておりしかも微細な連通気孔を有しているので過酷な条件下で使用する材料としても好適である。

以上の様に本発明の多孔性有機半導体は耐熱性、耐酸化性に優れ、しかも微細な連通気孔を有しているため電子受容性あるいは電子供与性ドーパントが迅速にしかも均一にドーピングできる有機半導体であり、また機械的強度に優れたフィルム状、板状等の任意の形状を採りうるため、多方面に応用出来る産業上有用な材料である。なお、本明細書において、連通孔の平均孔径は次のようにして測定されまた定義される。

試料について、例えば $1000 \sim 10,000$ 倍で電子顕微鏡写真を撮影する。この写真に任意の直線を引き、その直線と交叉する孔の数を $n$ とすると、平均孔径(平均)は下記式により算出される。

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n l_i}{n}$$

ここで、 $l_i$ は直線が交叉する孔で切断される長さであり、

$$\sum_{i=1}^n l_i$$

は $n$ 個の孔についての該切断される長さの和であり、 $n$ は該直線と交叉する孔の数である、但し $n$ は $10$ 以上の値をとるものとする。

以下実施例によつて詳述する。

#### 実施例1

(1) 水溶性レゾール(約 $60\%$ 濃度)/塩化亜鉛/水を重量比で $10/25/4$ の割合で混合した水溶液をフィルムアブリケーターでガラス板上に成膜した。次に成膜した水溶液上にガラス板を被せ水分が蒸発しないようにして約 $100^\circ\text{C}$ の温度で $1$ 時間加熱して硬化させた。得られた硬化フィルムを希塩酸で洗浄した後、水洗し次

に乾燥させることによつて約 $200 \mu\text{m}$ 厚のフィルム状のフェノール樹脂硬化多孔体を得た。

該フェノール樹脂硬化多孔体をシリコニット電化炉中に入れ窒素気流中で $40^\circ\text{C}$ /時間の速度で昇温して、 $600^\circ\text{C}$ まで熱処理を行い、不溶不融性のフィルム状多孔体を得た。該多孔体の電気伝導度を直流4端子法で測定したところ、 $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ であつた。また見掛け密度は $0.40 \text{ g/cm}^3$ であり、機械的強度に優れたフィルムであつた。また該フィルムについて元素分析を行ったところ水素原子/炭素原子の原子比は $0.34$ であつた。またX線回折から得られたピークの形状はポリアセン系骨格構造に基因するパターンであり、 $2\theta$ で $20 \sim 24^\circ$ 付近にブロードなメインピークが存在し、また $41 \sim 46^\circ$ 付近に小さなピークが確認された。

次に該フィルム状半導体の気孔状態を観察するため、フィルム断面の電子顕微鏡写真を撮影した。第1図に示す。第1図から明らかなように、3次元網目状構造で、 $10 \mu\text{m}$ 以下の微細な連通気孔を有する多孔体であつた。

(2) 次に脱水したテトラヒドロフラン、ナフタレン及び金属ナトリウムを用いてナトリウムナフタレート、テトラヒドロフラン溶液を作成した。ドライボックス中にて、この溶液に上記したフィルム状半導体を浸漬し、室温にも約 $1$ 時間ドーピングした。その後脱水したテトラヒドロフランにて洗浄した後、減圧下で約 $10$ 時間乾燥した。乾燥試料の電気伝導度は約 $10^{-1} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ であつた。

#### 実施例2～5

(1) 実施例1と同様にして得た約 $200 \mu\text{m}$ 厚のフィルム状のフェノール樹脂硬化多孔体をシリコニット電化炉にて、窒素気流下約 $30^\circ\text{C}$ /時間の速度で昇温して第1表に示した種々の所定温度まで加熱し、熱処理を行った。得られた多孔性半導体フィルムについて元素分析、電気伝導度の測定を行った。結果を第1表に示す。

(2) 次にこれらの半導体フィルムを真空ライン中に入れ、真空度を約 $10^{-2}$  トールとした後、室温にてヨウ素ガスをラインに導入し、ドーピングを約 $10$ 分間行つた。この時の電気伝導度を第1表に示す。これらヨウ素がドーピングされたフィルム状試料の断面についてEPMA(エレクトロン・マイクロ・アナライザー)でヨウ素の分布状態を調べたところ均一に分布していることがわかつた。

11  
第 1 表

実施例	熱処理温度 (℃)	水素原子／炭素原子 (原子数比)	電気伝導度 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	ドーピング後の電気伝導度 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
2	500	0.60	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-6</sup>
3	550	0.42	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-4</sup>
4	730	0.18	10 <sup>0</sup>	10 <sup>1</sup>
5	780	0.08	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>

\* ヨウ素のドーピングによって電気伝導度が大巾に増加した。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の多孔性有機半導体フィルムの断面の粒子構造（多孔質構造）の電顕写真である。写真中、右下に示す棒線の長さは5  $\mu$ である。

【第1図】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭57-207329 (J P, A)  
特開 昭58-69234 (J P, A)